

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-125155**
 (43)Date of publication of application : **16.05.1995**

(51)Int.CI.

B32B 27/32
 B32B 27/08
 C08J 7/04
 C08L 77/00
 // C08L 23/14
 C08L 75/04
 C09D175/04

(21)Application number : **05-273437**(22)Date of filing : **01.11.1993**(71)Applicant : **TOSOH CORP**(72)Inventor : **GOTO TOMONORI
FUWA HIDEO**

(54) COMPOSITE PLASTIC MOLDED FORM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composite plastic molded form having excellent adhesive properties with a molding material, a coating material and excellent feel of soft touch by integrally bringing a hard plastic of blend consisting of polypropylene and polyamide into close contact with hard plastic of resin composition containing thermoplastic polyurethane and plasticizer or heat fusion bonding the hard plastic of the blend to the hard plastic of the composition.

CONSTITUTION: A hard plastic of blend consisting of polypropylene and polyamide contains 10–90wt.% of the polypropylene and 90–10wt.% of the polyamide. Soft plastic contains resin composition which contains thermoplastic polyurethane and plasticizer in such a manner that the plasticizer contains 5–80 pts.wt. to 100 pts.wt. of the polyurethane. The hard plastic is integrally brought into close contact with the soft plastic or heat fusion bonded to the soft plastic to obtain a composite plastic molded form. This has excellent adhesive properties of a hard plastic molding member to a coating material made of the soft plastic and excellent feel of soft touch of the coating material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the compound plastic part which comes to cover a rigid plastic shaping member with flexible plastics It is the blend object with which the above-mentioned rigid plastic consists of polypropylene and a polyamide. The polypropylene in a rigid plastic and the quantitative ratio of a polyamide 10 – 90 % of the weight of polypropylene, It is 90 – 10 % of the weight of polyamides, it is the resin constituent with which the above-mentioned flexible plastics come to contain thermoplastic polyurethane and a plasticizer, and the amount of the plasticizer to the thermoplastic polyurethane in flexible plastics is 5 – 80 weight section about a plasticizer to the thermoplastic polyurethane 100 weight section. And the compound plastic part characterized by the above-mentioned rigid plastic and flexible plastics sticking or heat welding in one.

[Claim 2] The compound plastic part according to claim 1 which is the resin constituent with which flexible plastics consist of thermoplastic polyurethane, polyolefine system resin, acid denaturation polyolefine, and a plasticizer.

[Claim 3] The compound plastic part according to claim 2 which is the resin constituent with which flexible plastics come to blend the acid denaturation polyolefine 3 – the 100 weight sections to the thermoplastic polyurethane 100 weight section to polyolefine system resin 0.5 – 50 weight sections and a plasticizer 5 – 80 weight sections, and the polyolefine system resin 100 weight section.

[Claim 4] The compound plastic part according to claim 2 or 3 which is denaturation polypropylene which carried out the graft reaction of the polymer with which acid denaturation polyolefine makes a propylene a subject with unsaturated carboxylic acid or its derivative so that the amount of grafts might become 0.1 – 10 % of the weight.

[Claim 5] The compound plastic part according to claim 1 or 2 whose plasticizer is a polyester plasticizer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the compound plastic part excellent in the adhesive property with the cladding material which consists of a rigid plastic shaping member and flexible plastics, and the soft feel of a cladding material. Furthermore, it is related with the compound plastic part which came to cover with the resin constituent containing thermoplastic polyurethane and a plasticizer the shaping member which consists of a blend object of polypropylene and a polyamide in detail, and was excellent in the adhesive property of this shaping member and a resin constituent, and the soft feel of a cladding material.

[0002]

[Description of the Prior Art] The plastic part is widely used for the automobile field, construction and the engineering-works field, the electrical and electric equipment, the electronic field, etc., and especially the part attached in a body in electrical parts, such as the Building Department articles, such as automobile interior parts, such as an assist grip, an instrument panel, a steering cowl, and a console box, and a window frame, and a switch, is fabricated with hard tough plastics, and covers this rigid plastic shaping member with flexible plastics. Prevent invasion of storm sewage etc., the feel when touching by hand is improved, or the compound plastic part which prevented the breakage of components and the injury of the body by a collision, fall, etc. is used widely. In order to unify the cladding material which consists of a rigid plastic shaping member and flexible plastics, the approach of sticking with adhesives the rigid plastic shaping member fabricated according to the individual and a cladding material, the approach of considering a rigid plastic shaping member as a resin insertion, and carrying out insert molding using flexible plastics, etc. have been used.

[0003] However, since the adhesives of an organic solvent system are usually used by the reasons of an adhesive property, low cost, etc. as adhesives, preferably, after adhesives spreading, the approach of unifying using adhesives has complicated processes, such as needing desiccation, a hardening process, etc., and is inferior to productivity for reasons of sanitation. Moreover, the unification approach by insert molding is although it is widely adopted in manufacture of an automobile interior part, In the automobile interior part, since polypropylene with a small consistency was usually used from the standpoint of lightweightizing as a rigid plastic and plasticized polyvinyl chloride or foaming polyurethane was usually used as an elasticity cladding material, it was bad, and for this reason, the primer was applied to the polypropylene mold goods before insert molding, and it was [the adhesive property of a rigid plastic shaping member and an elasticity cladding material needed to perform surface treatment, such as flame treatment, plasma treatment, corona treatment, and ozonization, to these mold goods, and] inferior to productivity.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the compound plastic part excellent in the adhesive property with the cladding material which consists of a rigid plastic shaping member and flexible plastics, and the soft feel of a cladding material.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Since the above-mentioned technical problem is solved, as a result of inquiring wholeheartedly, when the resin constituent which contains thermoplastic polyurethane and a plasticizer for the blend object which makes polypropylene and a polyamide a subject as a rigid plastic as an elasticity cladding material was adopted, this invention persons find out that the above-mentioned technical problem is solvable, and came to complete this invention.

[0006] That is, this invention is a blend object with which the above-mentioned rigid plastic consists of

polypropylene and a polyamide in the compound plastic part which comes to cover a rigid plastic shaping member with flexible plastics, and the above-mentioned flexible plastics are the resin constituents which come to contain thermoplastic polyurethane and a plasticizer, and it is the compound plastic part with which the above-mentioned rigid plastic and flexible plastics are characterized by sticking or heat welding in one.

[0007] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0008] The polypropylene used for the blend object which consists of polypropylene used as an ingredient of the rigid plastic shaping member in this invention and a polyamide is other one or more little sorts of crystalline random or block copolymers with an alpha olefin, such as the crystalline homopolymer of a propylene, a propylene and ethylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-nonene, and 1-decene, and these are independent or are used as mixture. Among these, since the crystalline homopolymer of a propylene or the crystalline random copolymer of a propylene and an alpha olefin is excellent in mechanical strengths, such as rigidity and shock resistance, it is used preferably. The eye SOTAKU tick characteristic which asked for the homopolymer of the above-mentioned propylene from the room temperature xylene extractives is 95% or more of thing preferably 80% or more. Moreover, if the above-mentioned propylene copolymer is illustrated concretely, the propylene / ethylene copolymer containing 0.5-20-mol % of ethylene, the propylene / 1-butene copolymer containing 0.5-20-mol % 1-butene, 0.5-20-mol % of ethylene, a propylene / ethylene / 1-butene copolymer containing 0.5-20-mol % 1-butene, etc. will be mentioned.

[0009] in addition, the Erlenmeyer flask with which the eye SOTAKU tick characteristic connected the sample to the ring current cooling pipe — using — the room temperature after dissolving in a heating xylene — cooling — insoluble matter — filtering — a filtrate — after heating hardening by drying — 100 degrees C — a 1-hour vacuum drying — carrying out — a degree type — xylene extractives = (weight of filtrate after heating hardening by drying) / (amount of sampling) × 100 — xylene extractives — asking — further — degree type eye SOTAKU tick characteristic = 100 - (xylene extractives)

It was alike and asked more.

[0010] The melt flow rate of the above-mentioned polypropylene (it may abbreviate to "MFR" hereafter) JIS Although especially the conditions of K6758, 230 degrees C, and load 2160gf are not limited, 0.5-80g / 10 minutes are desirable, and if out of range, this thing [being inferior to fabrication nature] has MFR.

[0011] The polyamide used for the blend object which consists of polypropylene used as an ingredient of the rigid plastic shaping member in this invention, and a polyamide A hexamethylenediamine, deca methylene diamine, dodeca methylene diamine, 2, 2, and 4- or 2 and 4, a 4-trimethyl hexamethylenediamine, 1 and 3- or 1, 4-screw (aminomethyl) cyclohexane, a screw (p-amino cyclohexyl methane), Diamine and adipic acids, such as aliphatic series, such as m- or p-KIRISHI range amine, an alicycle group, and aromatic series, A SUPERIN acid, a sebacic acid, cyclohexane dicarboxylic acid, a terephthalic acid, The polyamide obtained according to a polycondensation with dicarboxylic acid, such as aliphatic series, such as isophthalic acid, an alicycle group, and aromatic series, The polyamide obtained by the condensation of amino carboxylic acids, such as epsilon-aminocaproic acid and 11-amino undecanoic acid, the copolymerization polyamide which consists of polyamides obtained from lactams, such as epsilon caprolactam and omega-RAURO lactam, or these components — the mixture of the polyamide of these etc. is illustrated. Specifically, nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, nylon 9, Nylon 11, Nylon 12, or the blend object of these nylon is mentioned. In these, the melting point and a physical characteristic are excellent and the nylon 6 and Nylon 66 which are considered that the amelioration effectiveness, such as a mechanical property over polyolefine, is large are used preferably. Moreover, although there is especially no limitation also in the molecular weight of these polyamides, it is desirable to use a polyamide with the number average molecular weight of 10,000-50,000 mols/g in consideration of a fluidity.

[0012] The rate of the polypropylene in the blend object which consists of polypropylene used as an ingredient of the rigid plastic shaping member in this invention and a polyamide is desirable, and a polyamide is 90 - 10 % of the weight ten to 90% of the weight. When a polyamide exceeds 90 % of the weight, the shaping member obtained has the remarkable absorptivity by the polyamide, there is a possibility of becoming a thing inferior to physical-properties stability, and less than 10% of the weight of a thing has a possibility that an adhesive property with flexible plastics may become less enough.

[0013] Moreover, in order to raise the compatibility of polypropylene and a polyamide in the above-mentioned blend object, it is desirable to add the polyolefine which denaturalized with unsaturated carboxylic acid or its derivative.

[0014] The polyolefine used as the principal chain of the polyolefine which denaturalized with unsaturated carboxylic acid or its derivative at this time can illustrate the homopolymers which consist of ethylene, a

propylene, a 1-butene, a 1-hexene, etc., or those copolymers, and are these kinds or two sorts or more of blend objects. Moreover, as the unsaturated carboxylic acid which carries out a graft reaction, or its derivative, these derivatives, such as a metal salt of unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid, a fumaric acid, a methacrylic acid, a maleic acid, an itaconic acid, a citraconic acid, and mesaconic acid, or acid halide, an acid amide, acid imide, acid ester, an acid anhydride, hydroxycarboxylic acid, and a carboxylic acid, can be mentioned to this polyolefine. When the derivative of these unsaturated carboxylic acid is illustrated concretely, an acrylic-acid amide, A methacrylic-acid amide, maleimide, maleic-acid dimethyl, chlorination MARENIRU, Glycidil maleate, glycidyl acrylate, a maleic anhydride, Itaconic acid anhydride, an anhydrous citraconic acid, the 4-methyl cyclohexa-4-en 1, 2-dicarboxylic acid anhydride, The bicyclo (2, 2, 2) OKUTA-5-en -2, 3-dicarboxylic acid anhydride, Acrylic-acid 2-hydroxy ester, methacrylic-acid 2-hydroxy ester, polyethylene-glycol monoacrylate, acrylic-acid sodium, sodium methacrylate, acrylic-acid zinc, etc. are mentioned, and these are independent or are used as two or more sorts of mixture. Moreover, ***** with an acrylic acid, a maleic acid, and a maleic anhydride especially desirable from the point of a color tone, a smell, and graft efficiency in these. Furthermore, in case the graft of unsaturated carboxylic acid or its derivative is carried out, the graft copolymerization of the monomers, such as styrene and vinyl acetate, may be carried out to coincidence.

[0015] Although well-known various approaches, for example, a solution method, slurry method, the melting kneading method, etc. can be conventionally used for the approach of carrying out graft copolymerization to polyolefine using the above-mentioned unsaturated carboxylic acid or its derivative and it does not limit them especially, a cost side to its melting kneading method is desirable. When based on the melting kneading method, in the polyolefine 100 weight section, a Banbury mixer, a 2 shaft extruder, etc. are used under nitrogen-gas-atmosphere mind, and unsaturated carboxylic acid or its derivative is kneaded at 100-300 degrees C, and it obtains in it the compound of 0.01 - 5 weight section, and the radical initiator 0.001 mentioned later - 1 weight section. Moreover, organic peroxide, organic pel ester, etc. are mentioned as a radical initiator. When it illustrates concretely, benzoyl peroxide, acetyl peroxide, G t-butyl peroxide, t-butylperoxy laurate, dicumyl peroxide, alpha, alpha'-screw-t-butylperoxy-p-JIISO pro benzene, 2, a 5-dimethyl-2 or 5G t-butylperoxy hexane, t-butylperoxy benzoate, Octanoyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (benzoyl peroxy) hexane, Lauroyl peroxide, t-butyl pel phenyl acetate, t-butyl pel iso butyrate, azobisisobutyronitril, dimethyl azoisobuthylate, etc. are mentioned. Among these, dialkyl peroxide, such as dicumyl peroxide and G t-butyl peroxide, is desirable in respect of an odor and a color tone.

[0016] The compatibility of polyolefine which denaturalized with the above-mentioned unsaturated carboxylic acid or its derivative of polypropylene and a polyamide improves by carrying out 0.1-30 weight section addition preferably to the blend object 100 weight section which consists of polypropylene and a polyamide.

[0017] In the blend object which consists of the above-mentioned polypropylene and a polyamide, additives, such as an anti-oxidant, light stabilizer, lubricant, a flame retarder, a surface active agent, an antiblocking agent, a coloring agent, a bulking agent, a nucleating agent, a plasticizer, a rarefaction agent, and organic peroxide, may be added in the range which does not spoil the effectiveness of this invention if needed. When using the compound plastics injection-molded product of this invention for the interior-parts application for automobiles especially, in order to make rigidity improve, it is desirable to carry out 1-50 weight section addition of the bulking agents, such as talc, a mica, and a glass fiber, to the above-mentioned blend object 100 weight section.

[0018] The thermoplastic polyurethane used as an ingredient of the flexible plastics in this invention is thermoplastics which consists of hard blocks which consist of the software block and glycol which 2 functionality polyol, a glycol, and diisocyanate are made to react, are obtained, and consist of 2 functionality polyol and diisocyanate, and diisocyanate. If the above-mentioned 2 functionality polyol is illustrated concretely, polyether diols, such as polyester diols, such as Pori (ethylene horse mackerel peat), Pori (1, 4-butylene horse mackerel peat), Pori (1, 6-hexane horse mackerel peat), a Polly epsilon-caprolactone, and Pori (hexamethylene carbonate), and polyoxy tetramethylene glycol, etc. will be mentioned. Moreover, if the above-mentioned diisocyanate is illustrated concretely, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 4, and 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, isophorone diisocyanate, etc. will be mentioned. Furthermore, if the above-mentioned glycol is illustrated concretely, ethylene glycol, 1, 4-butylene glycol, 1,6-hexanediol, bis-hydroxy ethoxy benzene, etc. will be mentioned. the perfect thermoplastic thing which carried out *** composition of diol and the diisocyanate for the equivalents at the thermoplastic polyurethane reacted and obtained in these raw materials, and the imperfect thermoplastic thing the unreacted isocyanate which compounded slightly, using isocyanate mostly is carrying out [the thing] little survival — it is — both — all can be used. That by which manufacture marketing

of these thermoplastic polyurethane is carried out for example, pan DEKKUSU (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) and Miractoran (Nippon Miractoran Co., Ltd. make) — A bamboo rack (product made from Takeda bar day issue RETAN), PERESEN (em dee formation Make), PARAPUREN (product made from Japanese Polyurethane), iron rubber (product made from Japanese Oil seal), Reza Min (Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co., Ltd. make), high PUREN (product made from Oi **** Urethane), an eagle run (product made from **** Chemistry), etc. can be used. In addition, since the above-mentioned thermoplastic polyurethane tends to have hygroscopicity, and it has a possibility of foaming at the time of shaping when it absorbs moisture, it is desirable to use it after predrying.

[0019] With the plasticizer used as an ingredient of the flexible plastics in this invention With low volatile matter with the operation which the softening temperature of a polymer is made to fall to the operation list which the melting-temperature or melt viscosity of a polymer is made to fall, and makes shaping and processing easy, and gives flexibility to a polymer in operating temperature limits It also has the effectiveness which makes an adhesive property with a rigid plastic improve, for example, an ester system plasticizer, a polyester plasticizer, an epoxy system plasticizer, a polyether system plasticizer, etc. are mentioned, and these are independent or are used as two or more sorts of mixture.

[0020] As the above-mentioned ester system plasticizer, for example Di-n-butyl phthalate, phthalic-acid G 2-ethylhexyl (DOP), Di-n-octyl phthalate, diisodecyl phthalate, phthalic acid diisoctyl ester, Phthalic-acid octyl DESHIRU, phthalic acid benzyl butyl ester, isophthalic acid G 2-ethylhexyl, Phthalate ester plasticizers, such as phthalic acid benzyl butyl ester, di(2-ethylhexyl) adipate (DOA), Adipic-acid G n-DESHIRU, diisodecyl adipate, a dibutyl sebacate, Aliphatic series dibasic acid ester system plasticizers, such as sebacic-acid G 2-ethylhexyl and succinic-acid diisodecyl, Fatty acid ester, such as butyl oleate, methyl acetyl ricinolate, and chlorination fatty-acid methyl, Pyromellitic acid system plasticizers, such as trimellitic acid trioctyl and trimellitic acid tridecyl, Phosphoric ester system plasticizers, such as tributyl phosphate, phosphoric-acid tree 2-ethylhexyl, phosphoric-acid 2-ethylhexyl diphenyl, and tricresyl phosphate, etc. are mentioned, and these are independent or are used as two or more sorts of mixture.

[0021] As the above-mentioned epoxy system plasticizer, for example Epoxy partial saturation fats and oils, epoxidation unsaturated fatty acid ester, An epoxy cyclohexane derivative, an epichlorohydrin derivative, etc. are mentioned. Specifically Furthermore, epoxidized soybean oil, epoxidation linseed oil, epoxy butyl stearate, Epoxy stearin acid octyl, epoxy stearin acid benzyl, epoxy hexahydrophthalic acid dioctyl, Epoxy triglyceride, epoxy oleic acid octyl, epoxy oleic acid DESHIRU, epoxy hexahydrophthalic acid diisodecyl, etc. are mentioned, and these are independent or are used as two or more sorts of mixture.

[0022] Generally the above-mentioned polyester plasticizer is a liquefied condensation product at the room temperature of polybasic acid and polyol. If a saturation aliphatic series dibasic acid or an aromatic series dibasic acid is generally used as the above-mentioned polybasic acid and this dibasic acid is illustrated concretely, an adipic acid, an azelaic acid, a phthalic acid, a sebacic acid, a glutaric acid, etc. will be mentioned, and it will be used as such independent or two or more sorts of mixture. As the above-mentioned polyol, ethylene glycol, propylene glycol, 1, and 4- or 1, 3-butane glycol, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, etc. are mentioned. Generally the molecular weight of a polyester plasticizer is hundreds-10000.

[0023] The above-mentioned polyether system plasticizers are the oligomer or the polymers of alkylene oxide, such as ethyleneoxide and propylene oxide, and these ester is included. A polyether carries out the polymerization of the aldehyde using various catalysts, or carries out the polymerization of the alkylene oxide using an acid or a base catalyst, and is obtained. It can be made to be able to stop with hydroxyl and this polyether can generate diol (glycol) or triol, this hydroxyl end polyol makes it react with acids including fatty acids, such as a lauric acid and stearin acid, ester is generated, and this ester is also suitably used as one sort of a polyether system plasticizer. As ester of this polyether, monochrome, diester, etc. of polyethylene or a polypropylene glycol are mentioned, for example.

[0024] In the plasticizer mentioned above, it excels in thermal stability, and since there is little bleed out, a polyester plasticizer is used suitably.

[0025] In order to raise the fabrication nature of the flexible plastics which consist of the thermoplastic polyurethane and the plasticizer of this invention, the ingredient which added polyolefine system resin and acid denaturation polyolefine into the above-mentioned ingredient may be used for flexible plastics.

[0026] With the above-mentioned polyolefine system resin, the copolymer of the homopolymer of alpha olefins, such as ethylene, a propylene, 1-butene, a 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, and 4-methyl-1-pentene, the copolymer which it comes to copolymerize two or more sorts of these alpha olefins, or a these alpha olefins

and the partial saturation monomer in which other copolymerization is possible is mentioned. When it illustrates concretely, high density, semi-gross density and low density polyethylene, ethylene, and a propylene, A copolymer with one or more sorts of alpha olefins, such as 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, and 1-octene, A propylene, ethylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, One or more sorts of a copolymer, ethylene, and vinyl acetate with an alpha olefin, such as 1-octene, A copolymer with vinyl ester, such as propionic-acid vinyl, the saponification object of this ethylene / vinyl ester copolymer, The methyl of ethylene, an acrylic acid, or a methacrylic acid, ethyl, n-butyl, A copolymer, ethylene and acrylic acids with unsaturated-carboxylic-acid ester, such as isobutyl, A copolymer and its metal salts with unsaturated carboxylic acid, such as a methacrylic acid, Ethylene / vinyl ester / carbon monoxide copolymer, ethylene / unsaturated-carboxylic-acid ester / carbon monoxide copolymer, Ethylene / unsaturated-carboxylic-acid ester / unsaturated-carboxylic-acid copolymer, and its metal salt, Ethylene / vinyl ester / unsaturated-carboxylic-acid copolymer, and its metal salt, Ethylene / methyl acrylate / monoethyl maleate copolymer, ethylene / vinyl acetate / monoethyl maleate copolymer, etc. are raised, and these are independent or are used as two or more sorts of mixture.

[0027] The above-mentioned acid denaturation polyolefine is the denaturation polyolefine which compatibility was added [raising the compatibility of bad polyolefine system resin and thermoplastic polyurethane, and carrying out differential powder to homogeneity, and] for the purpose, and originally carried out the graft of unsaturated carboxylic acid or its derivative to polyolefine. The amount of grafts of this denaturation polyolefine is 0.1 – 5 % of the weight still more preferably 0.1 to 10% of the weight preferably. At less than 0.1 % of the weight, there is no improvement effectiveness of the compatibility mentioned above, it stinks and the amount of grafts of unsaturated carboxylic acid or its derivative is in the inclination formed into a gel object, when it exceeds 10 % of the weight. The above-mentioned acid denaturation polyolefine is the unsaturated carboxylic acid which can be used with a rigid plastic ingredient, or its derivative, and is marketed (for example, you MEKKUSU (a brand name, Sanyo Chemical Industries, Ltd. make), ADOMA (a brand name, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make), etc.).

[0028] It is in the inclination for bleed out to become intense if the loadings of a plasticizer are desirable, there are 5 – 80 weight section and a possibility that it may be 10 – 60 weight section more preferably, and an adhesive property with flexibility and software feel and fabrication nature and a rigid plastic may be spoiled for these loadings under in 5 weight sections, to the thermoplastic polyurethane 100 weight section although especially the loadings of resin constituent [which is used as an ingredient of the flexible plastics in this invention] each component are not limited, and 80 weight sections are exceeded.

[0029] As reforming of the fabrication nature of the above-mentioned flexible-plastics ingredient, furthermore, polyolefine system resin, When adding acid denaturation polyolefine, the thermoplastic polyurethane 100 weight section is received. It is desirable to carry out 0.5–50 weight section addition of the polyolefine system resin. It is 1 – 30 weight section more preferably, and is in the inclination for the property of the high intensity which this amount is inferior to flexibility in the thing of under the 0.5 weight section when the reforming effectiveness of fabrication nature may not fully be acquired and exceeds 50 weight sections, and thermoplastic polyurethane has to decrease remarkably. Moreover, when it is 5 – 30 weight section more preferably, the compatibility amelioration effectiveness of thermoplastic polyurethane and polyolefine system resin has not been preferably seen [the 3 – 100 weight section and] enough for these loadings by the loadings of acid denaturation polyolefine under in 3 weight sections to the polyolefine system resin 100 weight section and the 100 weight sections are exceeded, they have a possibility that fabrication nature and thermal stability may worsen.

[0030] In the resin constituent used as an ingredient of the flexible plastics in this invention, additives, such as an anti-oxidant, light stabilizer, lubricant, a surface active agent, an antiblocking agent, a coloring agent, a flame retarder, a bulking agent, a nucleating agent, a rarefaction agent, and organic peroxide, may be added if needed in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. The paraffin series widely used as a compounding agent for rubber the falling the cost of the polyester plasticizer especially used suitably as a component of a resin constituent, and making the melt viscosity of a resin constituent fall purpose, a naphthene, and aromatic series system process oil can be added.

[0031] Especially the preparation approach of hard and a flexible-plastics constituent used for this invention is not limited, and the approach of pelletizing each component after kneading in the state of melting with the approach and extruder which are mechanically mixed with a Henschel mixer, a ribbon blender, V blender, etc., a Banbury mixer, a kneader, a hot calender roll, etc. is adopted.

[0032] Especially the manufacture approach of the compound plastic part of this invention is not limited, and

although obtained by sticking or heat welding the above-mentioned rigid plastic in one, well-known approaches, such as insert molding which considered the rigid plastic generally obtained by injection molding as the resin insertion, and two color molding, are adopted.

[0033] Although the covering thickness of the flexible plastics in the compound plastic part of this invention changes with applications, in the case of an automobile interior part, generally, it is 0.5–4mm from the point of a software feel and cost. Moreover, from the point of design nature, abrasion resistance, and abrasion-proof nature, topcoat may be given as usual to the whole surface or a partial target, or crimp processing may be performed to the front face of the above-mentioned flexible plastics.

[0034]

[Example] Next, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to these examples.

[0035] As an example 1 rigid-plastic ingredient 40 % of the weight (MFR 21g /, 10 minutes, consistency (JIS K6758) 0.90 g/cm³, an eye SOTAKU tick characteristic; it is called PP-1 98 and the following) of propylene homopolymers, 60 % of the weight (it is called trade name MC100L, the Kanebo, Ltd. make, and the following N 6-1) of nylon 6, the above-mentioned constituent 100 weight section — receiving — maleic-anhydride denaturation polypropylene (amount of acid denaturation 0.5wt% —) The 15 weight sections called Following MAHPP were blended, and with the tumbler blender, after 15-minute mixing, melting kneading was carried out and it corned with the resin temperature of 240 degrees C at the twin screw extruder (Toshiba Machine Co., Ltd. make) of ratio-of-length-to-diameter=36mm and 57mmphi. Injection molding was carried out using this pellet on the cycle of cooling 40 seconds, and conditions with an injection pressure of 500kg/cm² for cylinder-temperature C1/C2/C3=210/220/230 degree C, the die temperature of 70 degrees C, and injection 10 seconds, and the 100x100x3mm (thickness) resin insertion plate was obtained.

[0036] Next, to the thermoplastic polyurethane (1) (trade name; it is called PU-1 Miractoran P485, Nippon Miractoran Co., Ltd. make, and the following) 100 weight section which performed predrying in oven beforehand for 80 degrees C and 4 hours, the polyester plasticizer (trade name; the ADEKA sizer PN 170, Asahi Denka Kogyo (stock) make) was blended at a rate of 20 weight sections as a plasticizer, and it pelletized by the sheet pelletizer after kneading with the hot calender roll. The above-mentioned resin insertion plate was set to metal mold, using this resin constituent pellet, for cylinder-temperature C1/C2/C3=200/210/220 degree C, the die temperature of 40 degrees C, and injection 10 seconds, injection molding was carried out on the cycle of cooling 50 seconds, and conditions with an injection pressure of 200kg/cm², and the flexible-plastics covering section of about 1mm thickness was formed.

[0037] The flexible-plastics covering section of the obtained compound plastic part and the adhesive property during a resin insertion were measured by asking for peel strength in a part for 50mm/in exfoliation rate using an autograph. Moreover, what has O and a hard feel for what measures the feel when touching a cladding material by hand, and has a soft feel was made into x. A measurement result is shown in Table 1. Except having used Miractoran E385 (it being called PU-2 the Nippon Miractoran Co., Ltd. make and the following) as thermoplastic polyurethane of the resin constituent which constitutes an example 2 elasticity cladding material, it blended at a rate shown in Table 1 using the same constituent component as an example 1, the constituent pellet was produced like the example 1, and the compound plastic part was obtained with injection molding. The result of having measured the peel strength and the feel of this composite molding article is shown in Table 1.

[0038] The compounding ratio of PP-1 of the resin constituent which constitutes example 3 rigid plastic was blended 65% of the weight at a rate shown in Table 1 using the same constituent component as an example 1 except having made the compounding ratio of N 6-1 into 35 % of the weight, the constituent pellet was produced like the example 1, and the compound plastic part was obtained with injection molding. The result of having measured the peel strength and the feel of this composite molding article is shown in Table 1.

[0039] Except having set only to PP-1 the resin constituent which constitutes example of comparison 1 rigid plastic, it blended at a rate shown in Table 1 using the same constituent component as an example 1, the constituent pellet was produced like the example 1, and the compound plastic part was obtained with injection molding. The result of having measured the peel strength and the feel of this composite molding article is shown in Table 1.

[0040] Except having made [the compounding ratio of PP-1 of the resin constituent which constitutes example of comparison 2 rigid plastic] the compounding ratio of MAHPP into 5 weight sections for the compounding ratio of N 6-1 to the above-mentioned constituent 100 weight section 5% of the weight 95% of the weight, the

constituent pellet was produced like the example 1 and the compound plastic part was obtained with injection molding. The result of having measured the peel strength and the feel of this composite molding article is shown in Table 1.

[0041] It is PU-1 with the resin constituent which constitutes example 4 flexible plastics. It is PP-1 to the 100 weight sections Ten weight sections and PP-1 Except having added 20 weight sections for MAHPP to the 100 weight sections, the constituent pellet was produced like the example 1 and the compound plastic part was obtained with injection molding. The result of having measured the peel strength and the feel of this composite molding article is shown in Table 1.

[0042] Except having made the plasticizer additive-free with the resin constituent which constitutes example of comparison 3 flexible plastics, the constituent pellet was produced like the example 1 and the compound plastic part was obtained with injection molding. The result of having measured the peel strength and the feel of this composite molding article is shown in Table 1.

[0043]

[Table-1]

			単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	実施例4	比較例3
配 合 比 率	硬質 プラ マテ リ ー ル	PP-1	重量%	40	40	65	100	95	40	40
	N6-1		重量%	60	60	35		5	60	60
	MAHPP (上記100重量部)		重量部	15	15	15		5	15	15
比 較 材 料	軟質 プラスチック 材 料	PU-1	重量%	100		100	100	100	100	100
	PU-2		重量%		100					
	可塑剤 (PU100重量部)		重量部						10	
	PP-1 (PU100重量部)		重量部						20	
	MAHPP (PP-1100重量部)		重量部	20	20	20	20	20	20	
物 性	剥離強度	g/25mm	190	185	235	0	55	185	185	
	感触	-	○	○	○	○	○	○	○	×

[0044]

[Effect of the Invention] The compound plastic part of this invention is excellent in an adhesive property with the cladding material which consists of a rigid plastic shaping member and flexible plastics, and the soft feel of a cladding material, and is used suitable for electrical parts, such as the Building Department articles, such as automobile interior parts, such as an assist grip, an instrument panel, a steering cowl, and a console box, and a window frame, and a switch, etc.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-125155

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 32 B 27/32	C	8115-4F		
27/08		8413-4F		
C 08 J 7/04	C E S B			
C 08 L 77/00	L Q S			
// C 08 L 23/14	L C V			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-273437	(71)出願人 東ソ一株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22)出願日 平成5年(1993)11月1日	(72)発明者 後藤 友紀 三重県四日市市南松本町4-1 (72)発明者 不破 日出生 三重県四日市市羽津戸200-9

(54)【発明の名称】複合プラスチック成形品

(57)【要約】

【構成】硬質プラスチック成形部材を軟質プラスチックで被覆してなる複合プラスチック成形品において、上記硬質プラスチックがポリプロピレンとポリアミドからなるブレンド物であって硬質プラスチック中のポリプロピレンとポリアミドの量比がポリプロピレン10~90重量%、ポリアミド90~10重量%であり、上記軟質プラスチックが熱可塑性ポリウレタンと可塑剤を含んでなる樹脂組成物であって軟質プラスチック中の熱可塑性ポリウレタンに対する可塑剤の量が熱可塑性ポリウレタン100重量部に対し可塑剤を5~80重量部であり、かつ上記硬質プラスチックと軟質プラスチックが一体的に密着または熱融着していることを特徴とする複合プラスチック成形品。

【効果】被覆材との接着性および被覆材のソフトな感触に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】硬質プラスチック成形部材を軟質プラスチックで被覆してなる複合プラスチック成形品において、上記硬質プラスチックがポリプロピレンとポリアミドからなるブレンド物であって硬質プラスチック中のポリプロピレンとポリアミドの重量%、ポリアミド90～10重量%であり、上記軟質プラスチックが熱可塑性ポリウレタンと可塑剤を含んでる樹脂組成物であって軟質プラスチック中の熱可塑性ポリウレタンに対する可塑剤の量が熱可塑性ポリウレタン100重量部に対し可塑剤を5～80重量部であり、かつ上記硬質プラスチックと軟質プラスチックが一体的に密着または熱融着していることを特徴とする複合プラスチック成形品。

【請求項2】軟質プラスチックが熱可塑性ポリウレタン、ポリオレフィン系樹脂、酸変性ポリオレフィンおよび可塑剤からなる樹脂組成物である請求項1に記載の複合プラスチック成形品。

【請求項3】軟質プラスチックが熱可塑性ポリウレタン100重量部に対し、ポリオレフィン系樹脂0.5～50重量部および可塑剤5～80重量部、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、酸変性ポリオレフィン3～100重量部を配合してなる樹脂組成物である請求項2に記載の複合プラスチック成形品。

【請求項4】酸変性ポリオレフィンがプロピレンを主体とする重合体をグラフト量が0.1～10重量%となるように不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト反応させた変性ポリプロピレンである請求項2または請求項3に記載の複合プラスチック成形品。

【請求項5】可塑剤がポリエステル系可塑剤である請求項1または請求項2に記載の複合プラスチック成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は硬質プラスチック成形部材と軟質プラスチックからなる被覆材との接着性および被覆材のソフトな感触に優れた複合プラスチック成形品に関する。更に詳しくはポリプロピレンとポリアミドとのブレンド物からなる成形部材を熱可塑性ポリウレタンおよび可塑剤を含む樹脂組成物で被覆してなり、該成形部材と樹脂組成物との接着性および被覆材のソフトな感触に優れた複合プラスチック成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車分野、建築・土木分野、電気・電子分野等にプラスチック成形品は広く利用されており、特にアシストグリップ、インストルメントパネル、ステアリングカウル、コンソールボックス等の自動車内装部品、窓枠等の建築部品、スイッチ等の電気部品では本体に取り付ける部分は硬く強靭なプラスチックで成形し、この硬質プラスチック成形部材を軟質プラスチックで被覆して、雨水等の侵入を防止したり、手で触れたときの

感触を良くしたり、衝突、落下等による部品の破損や人体の怪我を防止した複合プラスチック成形品が広く用いられている。硬質プラスチック成形部材と軟質プラスチックからなる被覆材とを一体化するには、個別に成形した硬質プラスチック成形部材と被覆材とを接着剤で貼り合わせる方法、硬質プラスチック成形部材を樹脂インサートとし軟質プラスチックを用いてインサート成形する方法等が用いられてきた。

【0003】しかし接着剤を用いて一体化する方法は、通常接着剤として接着性、低コスト等の理由で有機溶剤系の接着剤が使用されるため衛生上好ましくなく、接着剤塗布後、乾燥、硬化工程等を必要とするなど工程が煩雑で生産性に劣る。またインサート成形による一体化方法は自動車内装部品の製造において広く採用されているが、自動車内装部品では硬質プラスチックとして軽量化の見地から密度の小さいポリプロピレンが通常用いられ、軟質被覆材としては軟質ポリ塩化ビニルまたは発泡ポリウレタンが通常用いられるため、硬質プラスチック成形部材と軟質被覆材との接着性が悪く、このためインサート成形前のポリプロピレン成形品にプライマーを塗布したり該成形品に火炎処理、プラズマ処理、コロナ処理、オゾン処理等の表面処理を施す必要があり生産性に劣っていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は硬質プラスチック成形部材と軟質プラスチックからなる被覆材との接着性および被覆材のソフトな感触に優れた複合プラスチック成形品を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題の解決するために鋭意検討した結果、硬質プラスチックとしてポリプロピレンとポリアミドを主体とするブレンド物を、軟質被覆材として熱可塑性ポリウレタンおよび可塑剤を含む樹脂組成物を採用すると上記課題が解決できることを見いだし本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、硬質プラスチック成形部材を軟質プラスチックで被覆してなる複合プラスチック成形品において、上記硬質プラスチックがポリプロピレンとポリアミドからなるブレンド物であり、上記軟質プラスチックが熱可塑性ポリウレタンと可塑剤を含んでる樹脂組成物であり、かつ上記硬質プラスチックと軟質プラスチックが一体的に密着または熱融着していることを特徴とする複合プラスチック成形品である。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明における硬質プラスチック成形部材の材料として用いられるポリプロピレンとポリアミドからなるブレンド物に用いるポリプロピレンとは、プロピレンの結晶性単独重合体、プロピレンとエチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等の少量の他の1

3

種以上の α -オレフィンとの結晶性ランダムまたはブロック共重合体であり、これらは単独または混合物として用いられる。これらのうちではプロピレンの結晶性単独重合体またはプロピレンと α -オレフィンとの結晶性ランダム共重合体が、剛性、耐衝撃性等の機械的強度に優れるため好ましく用いられる。上記プロピレンの単独重合体とは、その室温キシレン可溶分から求めたアイソタクティック指数が80%以上、好ましくは95%以上のものである。また上記プロピレン共重合体を具体的に例示すると、0.5~20モル%のエチレンを含有するプロピレン/エチレン共重合体、0.5~20モル%の1-ブテンを含有するプロピレン/1-ブテン共重合体、0.5~20モル%のエチレンと0.5~20モル%の1-ブテンを含有するプロピレン/エチレン/1-ブテン共重合体等が挙げられる。

【0009】なおアイソタクティック指数は、試料を環流冷却管に接続した三角フラスコを用いて加熱キシレンに溶解後、室温で冷却し不溶分をろ過し、ろ液を加熱乾固後100°Cで1時間真空乾燥し、次式：

$$\text{キシレン可溶分} = \{ (\text{加熱乾固後のろ液の重量}) / (\text{試料採取量}) \} \times 100$$

によりキシレン可溶分を求め、更に次式：

$$\text{アイソタクティック指数} = 100 - (\text{キシレン可溶分})$$

により求めた。

【0010】上記ポリプロピレンのメルトフローレート（以下、「MFR」と略すことがある。JIS K 6758, 230°C, 荷重2160g fの条件）は特に限定するものではないが、0.5~80g/10分が好ましく、MFRがこの範囲外では成形加工性に劣ることがある。

【0011】本発明における硬質プラスチック成形部材の材料として用いられるポリプロピレンとポリアミドからなるブレンド物に用いるポリアミドとは、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,3-または1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（p-アミノシクロヘキシルメタン）、m-またはp-キリシレンジアミン等の脂肪族、脂環族、芳香族等のジアミンとアビン酸、スペリン酸、セバシン酸、シクロヘキサンカルボン酸、テレタル酸、イソフタル酸等の脂肪族、脂環族、芳香族等のジカルボン酸との重縮合によって得られるポリアミド、 ϵ -アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸の縮合によって得られるポリアミド、 ϵ -カブロラクタム、 ω -ラウロラクタム等のラクタムから得られるポリアミドあるいはこれらの成分からなる共重合ポリアミドこれらのポリアミドの混合物等が例示される。具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12あるいはこれらのナイロンのブレンド物等

4

が挙げられる。これらの中では、融点、物理的特性が優れポリオレフィンに対する機械的特性等の改良効果が大きいと考えられるナイロン6、ナイロン66が好ましく用いられる。また、これらポリアミドの分子量にも特に限定はないが、流動性を考慮して、1万~5万モル/gの数平均分子量を持つポリアミドを用いることが好ましい。

【0012】本発明における硬質プラスチック成形部材の材料として用いられるポリプロピレンとポリアミドからなるブレンド物中のポリプロピレンの割合は好ましくは10~90重量%、ポリアミドは90~10重量%である。ポリアミドが90重量%を越える場合、得られる成形部材はポリアミドによる吸水性が著しく、物性安定性に劣ったものとなるおそれがあり、10重量%未満のものは、軟質プラスチックとの接着性が充分でなくなるおそれがある。

【0013】また上記ブレンド物にポリプロピレンとポリアミドの相溶性を向上させるために不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されたポリオレフィンを添加することが好ましい。

【0014】このとき不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されたポリオレフィンの主鎖となるポリオレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン及び1-ヘキセン等よりなる単独重合体もしくはそれらの共重合体を例示することができ、これらの一一種または二種以上のブレンド物である。またこのポリオレフィンにグラフト反応させる不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、アクリル酸、フマル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸などの不飽和カルボン酸、または酸ハライド、酸アミド、酸イミド、酸エステル、酸無水物、ヒドロキシカルボン酸、カルボン酸の金属塩などのこれらの誘導体を挙げることができる。これら不飽和カルボン酸の誘導体を具体的に例示すると、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、マレインイミド、マレイン酸ジメチル、塩化マレニル、グリシジルマレエート、グリシジルアクリレート、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、4-メチルシクロヘキサ-4-エン-1,2-ジカルボン酸無水物、ビシクロ(2,2,2)オクタ-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、アクリル酸2-ヒドロキシエステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエステル、ポリエチレングリコールモノアクリレート、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸亜鉛などが挙げられ、これらは単独または2種以上の混合物として利用される。またこれらの中では色調、臭い、グラフト効率の点からアクリル酸、マレイン酸および無水マレイン酸が特に好ましく用いられる。更に不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトする際に、スチレン、酢酸ビニル等のモノマーを同時にグラフト共重合してもよい。

【0015】上記不飽和カルボン酸またはその誘導体を用いてポリオレフィンにグラフト共重合する方法は、從来公知の種々の方法、例えば溶液法、スラリー法、溶融混練法などを採用でき、特に限定するものではないが、コスト面から溶融混練法が望ましい。溶融混練法による場合、例えばポリオレフィン100重量部に、不飽和カルボン酸またはその誘導体を0.01~5重量部、後述するラジカル開始剤0.001~1重量部の配合物を窒素雰囲気下、パンバリーミキサー、二軸押出し機等を用い、100~300°Cで混練して得られる。またラジカル開始剤としては有機ペルオキシド、有機ペルエステル等が挙げられる。具体的に例示すると、ベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシラウレート、ジクミルペルオキシド、 α , α' -ビス-*t*-ブチルペルオキシ-p-ジイソプロベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5ジ-*t*-ブチルペルオキシヘキサン、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、オクタノイルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルペルフェニルアセテート、*t*-ブチルペルイソブチレート、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどが挙げられる。これらのうちでは、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシドなどのジアルキルペルオキシドが臭氣、色調の点で好ましい。

【0016】上記の不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性されたポリオレフィンはポリプロピレンとポリアミドからなるブレンド物100重量部に対して好ましくは0.1~30重量部添加することによりポリプロピレンとポリアミドの相溶性が向上する。

【0017】上記ポリプロピレンとポリアミドからなるブレンド物には本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じ酸化防止剤、光安定剤、滑剤、難燃剤、界面活性剤、ブロッキング防止剤、着色剤、充填剤、造核剤、可塑剤、透明化剤、有機過酸化物等の添加剤を添加しても良い。特に本発明の複合プラスチック射出成形品を自動車用内装部品用途に用いる場合には、剛性を向上せしめるためタルク、マイカ、ガラス纖維等の充填剤を上記ブレンド物100重量部に対し1~50重量部添加することが好ましい。

【0018】本発明における軟質プラスチックの材料として用いられる熱可塑性ポリウレタンとは、2官能性ポリオール、グリコール及びジイソシアネートを反応させて得られ、2官能性ポリオールとジイソシアネートからなるソフトブロックとグリコールとジイソシアネートからなるハードブロックとから構成される熱可塑性樹脂である。上記の2官能性ポリオールを具体的に例示すると、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(1, 4-ブチレンアジペート)、ポリ(1, 6-ヘキサンアジペート)、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリ(ヘキサメチレ

ンカーボネット)等のポリエステルジオール、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテルジオール等が挙げられる。また上記ジイソシアネートを具体的に例示すると、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。更に上記グリコールを具体的に例示すると、エチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等が挙げられる。これらの原料を反応して得られる熱可塑性ポリウレタンには、ジオールとジイソシアネートとを当量用いて合成した完全熱可塑性のものと、イソシアネートをわずかに多く用いて合成した未反応イソシアネートが少量残存している不完全熱可塑性のものがあり、両者いずれも用いることができる。これらの熱可塑性ポリウレタンは製造市販されているもの(例えば、パンデックス(大日本インキ化学工業(株)製)、ミラクトラン(日本ミラクトラン(株)製)、タケラック(武田バーディッシュウレタン(株)製)、ベレセン(エム・ディー化成(株)製)、バラブレン(日本ポリウレタン(株)製)、アイアンラバー(日本オイルシール(株)製)、レザミン(大日精化工業(株)製)、ハイブレン(大井日曹ウレタン(株)製)、イーグルラン(北信化学(株)製)等)を用いることができる。なお上記熱可塑性ポリウレタンは吸湿性を有しやすく、吸湿すると成形時に発泡する恐れがあるため予備乾燥後に使用するのが好ましい。

【0019】本発明における軟質プラスチックの材料として用いられる可塑剤とは、ポリマーの溶融温度または溶融粘度を低下せしめ成形、加工を容易にする作用並びにポリマーの柔軟温度を低下せしめ使用温度範囲でポリマーに柔軟性を付与する作用を持つ低揮発性物質で、硬質プラスチックとの接着性を向上せしめる効果も有し、例えばエステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、ポリエーテル系可塑剤等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上の混合物として利用される。

【0020】上記エステル系可塑剤としては、例えばフタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)、フタル酸ジ-*n*-オクチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジル、イソフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル系可塑剤、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOA)、アジピン酸ジ-*n*-デシル、アジピン酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、コハク酸ジイソデシルなどの脂肪族2塩基酸エステル系可塑剤、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル、塩素化脂肪酸メチルなどの脂肪酸エステル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリ

ット酸トリデシルなどのビロメリット酸系可塑剤、リン酸トリブチル、リン酸トリー-2-エチルヘキシル、リン酸2-エチルヘキシルジフェニル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル系可塑剤等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上の混合物として利用される。

【0021】上記エボキシ系可塑剤としては、例えばエボキシ不飽和油脂類、エボキシ化不飽和脂肪酸エステル、エボキシシクロヘキサン誘導体およびエピクロルヒドリン誘導体等が挙げられ、更に具体的にはエボキシ化大豆油、エボキシ化アマニ油、エボキシステアリン酸ブチル、エボキシステアリン酸オクチル、エボキシステアリン酸ベンジル、エボキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エボキシトリグリセライド、エボキシオレイン酸オクチル、エボキシオレイン酸デシル、エボキシヘキサヒドロフタル酸ジイソデシルなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上の混合物として利用される。

【0022】上記ポリエステル系可塑剤とは、一般に多塩基酸とポリオールとの室温で液状の縮合生成物である。上記多塩基酸としては一般に飽和脂肪族二塩基酸または芳香族二塩基酸が用いられ、該二塩基酸を具体的に例示すると例えばアジピン酸、アゼライン酸、フタル酸、セバシン酸、グルタル酸等が挙げられこれらの単独または2種以上の混合物として使用される。上記ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-または1, 3-ブタングリコール、ジェチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。ポリエステル系可塑剤の分子量は一般に数百～10000である。

【0023】上記ポリエーテル系可塑剤とは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドのオリゴマーまたはポリマーであり、これらのエステルを含む。ポリエーテルは種々の触媒を用いてアルデヒドを重合するか、酸または塩基触媒を用いてアルキレンオキサイドを重合して得られる。該ポリエーテルはヒドロキシル基で停止させてジオール（グリコール）またはトリオールを生成することができ、該ヒドロキシル末端ポリオールはラウリン酸、ステアリン酸等の脂肪酸をはじめとする酸と反応させてエステルを生成し、該エステルもポリエーテル系可塑剤の1種として好適に利用される。該ポリエーテルのエステルとしては、例えばポリエチレンまたはポリプロピレングリコールのモノおよびジェステル等が挙げられる。

【0024】上述した可塑剤の中では熱安定性に優れ、ブリードアウトが少ないとからポリエステル系可塑剤が好適に用いられる。

【0025】本発明の熱可塑性ポリウレタンと可塑剤からなる軟質プラスチックの成形加工性を向上させるために上記材料にポリオレフィン系樹脂、酸変性ポリオレフィンを添加した材料を軟質プラスチックに用いてよい。

【0026】上記ポリオレフィン系樹脂とは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ベンゼン、4-メチル-1-ベンゼン等のα-オレフィンの単独重合体、これらα-オレフィン2種以上共重合してなる共重合体あるいはこれらα-オレフィンと他の共重合可能な不飽和单量体との共重合体が挙げられる。具体的に例示すると、高密度・中密度・低密度ポリエチレン、エチレンとプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ベンゼン、1-ヘキセン、1-オクテン等の1種以上のα-オレフィンとの共重合体、プロピレンとエチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ベンゼン、1-ヘキセン、1-オクテン等の1種以上のα-オレフィンとの共重合体、エチレンと酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステルとの共重合体、該エチレン/ビニルエステル共重合体のケン化物、エチレンとアクリル酸またはメタクリル酸のメチル、エチル、n-ブチル、イソブチル等の不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸との共重合体およびその金属塩、エチレン/ビニルエステル/一酸化炭素共重合体、エチレン/不飽和カルボン酸エステル/一酸化炭素共重合体、エチレン/不飽和カルボン酸エステル/不飽和カルボン酸共重合体およびその金属塩、エチレン/ビニルエステル/不飽和カルボン酸共重合体およびその金属塩、エチレン/メチルアクリレート/モノエチルマレート共重合体、エチレン/酢酸ビニル/モノエチルマレート共重合体等があげられ、これらは単独でまたは2種以上の混合物として使用される。

【0027】上記酸変性ポリオレフィンは、本来相溶性が悪いポリオレフィン系樹脂と熱可塑性ポリウレタンとの相溶性を向上させ均一に微分散させることを目的で添加され、不飽和カルボン酸またはその誘導体をポリオレフィンにグラフトした変性ポリオレフィンである。該変性ポリオレフィンのグラフト量は、好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは0.1～5重量%である。不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量が0.1重量%未満では、前述した相溶性の向上効果がなく、10重量%を超えると臭いゲル状物化する傾向にある。上記酸変性ポリオレフィンは硬質プラスチック材料で用いることのできる不飽和カルボン酸またはその誘導体であり市販されている（例えばユーメックス（商標名、三洋化成工業（株）製）、アドマー（商標名、三井石油化学工業（株）製）等）。

【0028】本発明における軟質プラスチックの材料として用いられる樹脂組成物各成分の配合量は特に限定するものではないが、熱可塑性ポリウレタン100重量部に対し、可塑剤の配合量は好ましくは5～80重量部、より好ましくは10～60重量部であり、該配合量が5重量部未満では柔軟性、ソフト感触、成形加工性および硬質プラスチックとの接着性が損なわれるおそれがあ

り、80重量部を超えるとブリードアウトが激しくなる傾向にある。

【0029】更に上記軟質プラスチック材料の成形加工性の改質としてポリオレフィン系樹脂、酸変性ポリオレフィンを添加する場合、熱可塑性ポリウレタン100重量部に対し、ポリオレフィン系樹脂を0.5~50重量部添加することが好ましく、より好ましくは1~30重量部であり、この量が0.5重量部未満のものは成形加工性の改質効果が十分に得られないことがあり、50重量部を超えると柔軟性に劣り、また熱可塑性ポリウレタンが有する高強度という特性が著しく減少する傾向にある。また酸変性ポリオレフィンの配合量はポリオレフィン系樹脂100重量部に対して好ましくは3~100重量部、より好ましくは5~30重量部であり、該配合量が3重量部未満では熱可塑性ポリウレタンとポリオレフィン系樹脂との相溶性改良効果が十分見られないことがあり、100重量部を超えると成形加工性および熱安定性が悪くなるおそれがある。

【0030】本発明における軟質プラスチックの材料として用いられる樹脂組成物中には、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じ酸化防止剤、光安定剤、滑剤、界面活性剤、プロッキング防止剤、着色剤、難燃剤、充填剤、造核剤、透明化剤、有機過酸化物等の添加剤を添加しても良い。特に樹脂組成物の成分として好適に用いられるポリエステル系可塑剤のコストを低下し樹脂組成物の溶融粘度を低下せしめる目的でゴム用配合剤として広く用いられているパラフィン系、ナフテン系、芳香族系プロセスオイルを添加することができる。

【0031】本発明用いられる硬質、軟質プラスチック組成物の調製方法は特に限定するものではなく、各成分をヘンシェルミキサー、リボンプレンダー、Vプレンダー等で機械的に混合する方法、押出し機、バンパリーミキサー、ニーダー、熱ロール等により溶融状態で混練後ペレット化する方法等が採用される。

【0032】本発明の複合プラスチック成形品の製造方法は特に限定するものではなく、上記硬質プラスチックを一体的に密着または熱融着せしめることにより得られるが、一般的に射出成形により得られた硬質プラスチックを樹脂インサートとしたインサート成形、二色成形等の公知の方法が採用される。

【0033】本発明の複合プラスチック成形品における軟質プラスチックの被覆厚みは用途により異なるが、自動車内装部品の場合はソフト感触およびコストの点から一般的には0.5~4mmである。また上記軟質プラスチックの表面には意匠性、耐摩耗性、耐擦傷性の点から、従来同様に全面または部分的にトップコートを施したり、シボ加工を施しても良い。

【0034】

【実施例】次に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

い。

【0035】実施例1

硬質プラスチック材料として、プロピレン単独重合体(MFR: 21g/10分、密度(JIS K6758): 0.90g/cm³、アイソタクティック指数: 98、以下PP-1という)40重量%、ナイロン6(商品名: MC100L、鐘紡(株)製、以下N6-1という)60重量%、上記組成物100重量部に対して無水マレイン酸変性ポリプロピレン(酸変性量0.5wt%、以下MAHPPという)15重量部を配合し、タンブラー式プレンダーで15分混合後、L/D=3.6mm、57mmの二軸押出機(東芝機械(株)製)で樹脂温度240°Cで溶融混練りし、造粒した。このペレットを用いてシリンダー温度C1/C2/C3=210/220/230°C、金型温度70°C、射出10秒、冷却40秒のサイクル、射出圧力500kg/cm²の条件で射出成形し100×100×3mm(厚)の樹脂インサート板を得た。

【0036】次に予めオープン中で80°C、4時間予備乾燥を行った熱可塑性ポリウレタン(1)(商品名: ミラクトランP485、日本ミラクトラン(株)製、以下PU-1という)100重量部に対し、可塑剤としてポリエステル系可塑剤(商品名: アデカサイザーPN170、旭電化工業(株)製)を20重量部の割合で配合し、熱ロールにて混練後シートペレタイザーでペレット化した。上記樹脂インサート板を金型にセットしこの樹脂組成物ペレットを用いて、シリンダー温度C1/C2/C3=200/210/220°C、金型温度40°C、射出10秒、冷却50秒のサイクル、射出圧力200kg/cm²の条件で射出成形し約1mm厚みの軟質プラスチック被覆部を形成した。

【0037】得られた複合プラスチック成形品の軟質プラスチック被覆部と樹脂インサート間の接着性を、オートグラフを用いた剥離速度50mm/分にて剥離強度を求ることにより測定した。また被覆材に手で触れたときの感触を測定しソフトな感触を有するものを○、硬い感触を有するものを×とした。測定結果を表1に示す。

実施例2

軟質被覆材を構成する樹脂組成物の熱可塑性ポリウレタンとしてミラクトランE385(日本ミラクトラン(株)製、以下PU-2という)を用いた以外は、実施例1と同様の組成物成分を用いて表1に示す割合で配合し、実施例1と同様に組成物ペレットを作製し射出成形により複合プラスチック成形品を得た。この複合成形品の剥離強度および感触を測定した結果を表1に示す。

【0038】実施例3

硬質プラスチックを構成する樹脂組成物のPP-1の配合比を65重量%、N6-1の配合比を35重量%とした以外は、実施例1と同様の組成物成分を用いて表1に示す割合で配合し、実施例1と同様に組成物ペレットを

作製し射出成形により複合プラスチック成形品を得た。この複合成形品の剥離強度および感触を測定した結果を表1に示す。

【0039】比較例1

硬質プラスチックを構成する樹脂組成物をPP-1のみとした以外は、実施例1と同様の組成物成分を用いて表1に示す割合で配合し、実施例1と同様に組成物ペレットを作製し射出成形により複合プラスチック成形品を得た。この複合成形品の剥離強度および感触を測定した結果を表1に示す。

【0040】比較例2

硬質プラスチックを構成する樹脂組成物のPP-1の配合比を95重量%、N6-1の配合比を5重量%、上記組成物100重量部に対してMAHPPの配合比を5重量部とした以外は、実施例1と同様に組成物ペレットを作製し射出成形により複合プラスチック成形品を得た。この複合成形品の剥離強度および感触を測定した結果を*

*表1に示す。

【0041】実施例4

軟質プラスチックを構成する樹脂組成物でPU-1 100重量部に対してPP-1を10重量部、PP-1 100重量部に対してMAHPPを20重量部を添加した以外は、実施例1と同様に組成物ペレットを作製し射出成形により複合プラスチック成形品を得た。この複合成形品の剥離強度および感触を測定した結果を表1に示す。

10 【0042】比較例3

軟質プラスチックを構成する樹脂組成物で可塑剤を無添加とした以外は、実施例1と同様に組成物ペレットを作製し射出成形により複合プラスチック成形品を得た。この複合成形品の剥離強度および感触を測定した結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

			単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	実施例4	比較例3
配 合 比	硬 質 塑 料	PP-1	重量%	40	40	65	100	95	40	40
	N6-1	重量%	60	60	35		5	60	60	
	MAHPP (上記100重量部)	重量部	15	15	15		5	15	15	
	PU-1	重量%	100		100	100	100	100	100	
	PU-2	重量%		100						
	可塑剤 (PU100重量部)	重量部							10	
物 性	PP-1 (PU100重量部)	重量部							20	
	MAHPP (PP-1100重量部)	重量部	20	20	20	20	20	20		
物 性	剥離強度	g/25mm	190	185	235	0	55	185	185	
	感触	-	○	○	○	○	○	○	○	×

【0044】

【発明の効果】本発明の複合プラスチック成形品は硬質プラスチック成形部材と軟質プラスチックからなる被覆材との接着性および被覆材のソフトな感触に優れ、アシ

ストグリップ、インストルメントパネル、ステアリングカウル、コンソールボックス等の自動車内装部品、窓枠等の建築部品、スイッチ等の電気部品などに好適に利用される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/04	NGG			
C 0 9 D 175/04	PHM			